

Évaluation des températures de rotation et de vibration à partir du spectre d'émission $A/\sup 2/ \Delta -X/\sup 2/ \Pi$ de la molécule CH

Citation for published version (APA):

Koulidiati, J., Czernichowski, A., Beulens, J. J., & Schram, D. C. (1990). Évaluation des températures de rotation et de vibration à partir du spectre d'émission $A/\sup 2/ \Delta -X/\sup 2/ \Pi$ de la molécule CH. *Journal de Physique. Colloque*, 51(C5), 297-303.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1990

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

ÉVALUATION DES TEMPÉRATURES DE ROTATION ET DE VIBRATION À PARTIR DU SPECTRE
D'ÉMISSION $A^2\Delta - X^2\Pi$ DE LA MOLÉCULE CH

J. KOULIDIATI, A. CZERNICHOWSKI, J.J. BEULENS* et D.C. SCHRAM*

*Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés, Université
d'Orléans, B.P. 6759, 45067 Orléans Cedex 2, France*

**Department of Physics, Eindhoven University of Technology, P.O. BOX
513, 5600 M.B. Eindhoven, The Netherlands*

Résumé - Le spectre d'émission de CH à 430 nm composée de trois bandes vibrationnelles (0,0), (1,1) et (2,2) de la transition $A^2\Delta - X^2\Pi$ fait l'objet de la présente étude afin de mesurer la température dans un milieu haute température contenant des hydrocarbures. Pour cela, nous avons simulé le spectre pour une gamme de températures T_v de vibration et T_r de rotation comprise entre 2000 et 8000 K et comparé les résultats avec un spectre observé dans un plasma argon - méthane.

Abstract - An emission spectrum of CH radical at 430 nm composed of three oscillation (0,0), (1,1) and (2,2) bands of the $A^2\Delta - X^2\Pi$ transition is studied in order to diagnose the high temperature media containing hydrocarbons. The spectrum is simulated for the different vibrationnal T_v and rotationnal T_r temperatures ranging from 2000 to 8000 K and compared to the spectrum recorded from an argon - methane plasma.

1 - INTRODUCTION

Toutes les observations sur les électro-flammes montrent la présence des radicaux CH, OH, CN, C₂. A l'aide d'un système d'acquisition, on peut enregistrer les spectres d'émission de ces radicaux dont une partie peut être utilisée pour mesurer la température. Plusieurs méthodes dont celle du graphique de Boltzmann peuvent être utilisées pour déterminer la température T du milieu.

Pour que la méthode du graphique de Boltzmann soit précise, il est nécessaire d'avoir des raies rotationnelles bien résolues et partant des niveaux énergétiques suffisamment éloignés les uns des autres. Malheureusement, dans le cas du système $A^2\Delta - X^2\Pi$ de CH, il y a superposition de trois bandes vibrationnelles (0,0), (1,1) et (2,2). On peut surmonter ces difficultés en simulant des spectres du système $A^2\Delta - X^2\Pi$ pour différentes températures de rotation T_r et vibration T_v et pour différentes résolutions spectrales. La confrontation entre les spectres simulés et le spectre expérimental nous conduira à la température de rotation et à celle de vibration.

2 - SIMULATION DU SYSTEME $A^2\Delta-X^2\Pi$ DE CH.

Nous nous plaçons systématiquement entre les cas (a) et (b) de Hund. L'intensité $I(v', n', v'', n'')$ d'une raie spectrale, à une constante près, est exprimée en utilisant les symboles habituels de la spectroscopie moléculaire comme suit /1/ :

$$I(v', n', v'', n'') = \frac{f_{v'v''}}{f_{00}} \exp\left(-\frac{G_0 - G_1}{T_v}\right) \sigma^4 S_{N'N''} \exp\left(-\frac{hcE'(N)}{KT_r}\right)$$

$E'(N)$ est l'énergie des niveaux de rotation de ${}^2\Delta$.

Dans le cas des états doublets, chaque niveau de rotation N se dédouble en deux niveaux d'énergie F_1 et F_2 .

$$F_{1,2}(J) = B_v J_\Lambda - DJ_\Lambda^2 - HJ_\Lambda^3 - D\Lambda^2 + 3\Lambda^2 HJ_\Lambda \pm 1/2 B_v [4(J+1/2)^2 C^2(J) + \Lambda^2 Y(Y-4C(J))]^{1/2} \\ \pm 1/2 v(J+1/2)$$

$$J_\Lambda = (J+1/2)^2 - \Lambda^2$$

$$C(N) = 1 - 2 \frac{D}{B_v} J_\Lambda + 3 \frac{H}{B_v} J_\Lambda^2$$

$N = J \pm 1/2$ respectivement pour F_1 et F_2

$\Lambda = 2$ pour l'état Δ et 1 pour l'état Π .

Compte tenu du dédoublement Λ , chacun des niveaux F_1 et F_2 se sépare en deux sous-niveaux c et d .

L'expression finale des énergies des niveaux de rotation de ${}^2\Delta$ et ${}^2\Pi$ est:

$$E(N) = F_{1,2}(N) \pm \frac{1}{2} \Delta v_{cd}(N) \pm T(N)$$

$\Delta v_{cd}(N)$ s'exprime comme suit /2/ :

$$\Delta v_{cd}(N) = \alpha_{o1} N(N+1) - 4 U_i N^2(N+1)^2$$

$i = 1$ et 2 respectivement pour dédoublement λ dans F_1 et F_2 .

Dans cette étude, nous négligerons le dédoublement λ dans l'état ${}^2\Delta$ mais nous tenons compte de celui dans l'état ${}^2\Pi$. Les nombres d'ondes calculés étant en léger désaccord avec les nombres d'ondes expérimentaux, nous avons, par la méthode dite des erreurs, généré une correction $T(N) = aN^3 + bN^2 + cN + d$ où $a = -0,00187$, $b = 0,07133$, $c = 0,214$, $d = -1,713$, et nous obtenons un accord parfait. Les nombres d'ondes des raies P_{idc} , P_{icd} , R_{idc} , R_{icd} , Q_{ic} et Q_{id} avec $i=1$ ou 2 (composantes discrètes des branches P , R et Q) sont comprises entre $22700,23 \text{ cm}^{-1}$ et $24232,2 \text{ cm}^{-1}$ soit 722 raies dont 296 pour la bande (0,0), 234 pour la bande (1,1) et 192 pour la bande (2,2). Pour chacune de ces raies nous calculons la force de raie correspondante selon les formules de la réf./3/.

Chaque bande est générée avec 2500 points, et chaque raie est numériquement convoluée avec un profil expérimental supposé gaussien. Le profil gaussien conduit à un meilleur accord entre les spectres simulés et les spectres expérimentaux alors qu'un profil lorentzien par exemple, conduit à un recouvrement des "pieds" de raie.
L'amplitude maximale est détectée et normalisée à l'unité.

3 - ANALYSE DE LA BANDE SIMULEE.

La bande simulée comprend quatre parties essentielles:

- De $\lambda = 4424,73 \text{ \AA}$ à $\lambda = 4328,55 \text{ \AA}$ on a un corps de bande formé uniquement par des branches P appartenant aux trois bandes.
- De $\lambda = 4328,55 \text{ \AA}$ à $4329,64 \text{ \AA}$, on a la tête Q de la bande (2,2). C'est une raie complexe bien isolée.
- De $\lambda = 4319,16 \text{ \AA}$ à $\lambda = 4180,14 \text{ \AA}$, on a le corps de bande qui se décompose en deux parties:
 - De $\lambda = 4319,16 \text{ \AA}$ à $4258,32 \text{ \AA}$, on a des raies R et Q (les têtes (1,1) et (0,0)) appartenant aux trois bandes.
 - De $\lambda = 4258,14 \text{ \AA}$ à $4180,60 \text{ \AA}$, on a une série de raies complexes assez bien résolues appartenant aux branches R des bandes (0,0) et (1,1).
- De $\lambda = 4180,14 \text{ \AA}$ à $4140,64 \text{ \AA}$, on a des raies R, bien résolues et appartenant uniquement à la bande (0,0).

La fig.(1) montre que seule la tête Q de la bande (2,2) est sensible à la température de vibration T_v . Le reste du système n'évolue guère si on change T_v tout en gardant T_r fixe. D'autre part, la fig.(2) nous montre que, pour T_v constant et en faisant varier T_r , la tête Q de la bande (2,2) reste pratiquement insensible tandis que le reste du système évolue nettement. Nous pouvons donc utiliser la tête Q(2,2) pour évaluer la température de vibration et à partir de cette température, la simulation nous permet de remonter à la température de rotation.

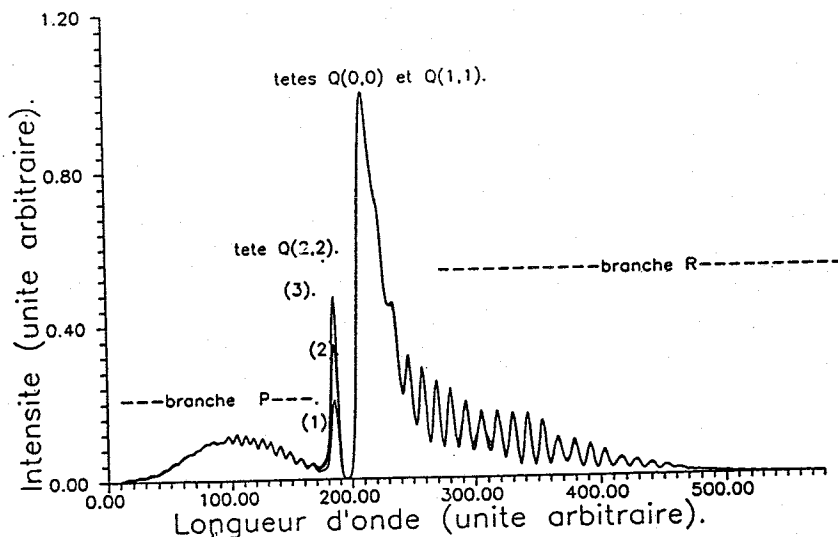


Fig. 1 - Superposition des spectres $A^2\Delta-X^2\Pi$ de CH simulés avec $T_r = 3000 \text{ K}$ et $T_v = 3000 \text{ K}$ (1), 4000 K , (2) et 5000 K (3).
- Overlapping of CH $A^2\Delta-X^2\Pi$ simulated spectrum at $T_r = 3000 \text{ K}$ and $T_v = 3000 \text{ K}$ (1), 4000 K (2) and 5000 K (3).

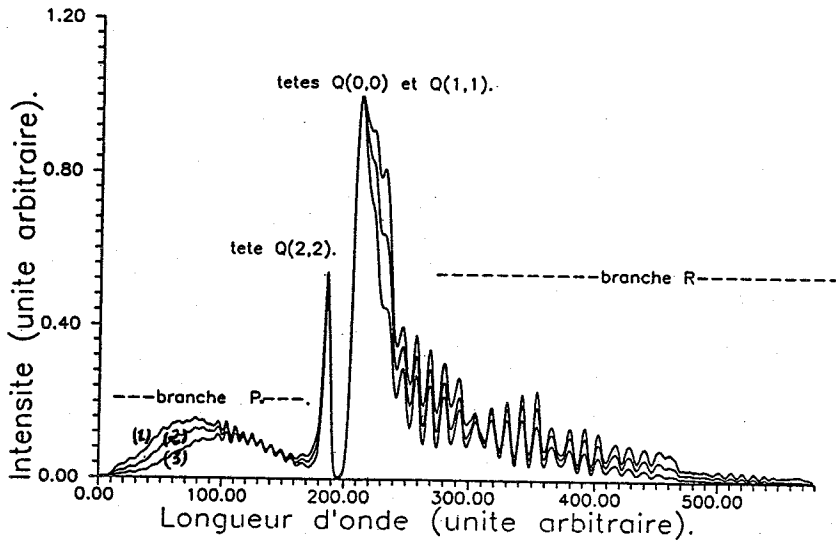


Fig. 2 - Superposition des spectres $A^2\Delta-X^2\Pi$ de CH simulés avec $T_v = 5000$ K et $T_r = 3000$ K (1), 4000 K (2) et 5000 K (3).
 - Overlapping of CH $A^2\Delta-X^2\Pi$ simulated spectrum at $T_v = 5000$ K and $T_r = 3000$ K (1), 4000 K (2) and 5000 K (3).

4 - APPLICATION EXPERIMENTALE

La méthode a été appliquée pour évaluer les températures rotationnelle et vibrationnelle dans le centre d'un large jet de plasma sortant d'un générateur à arc (fig.3).

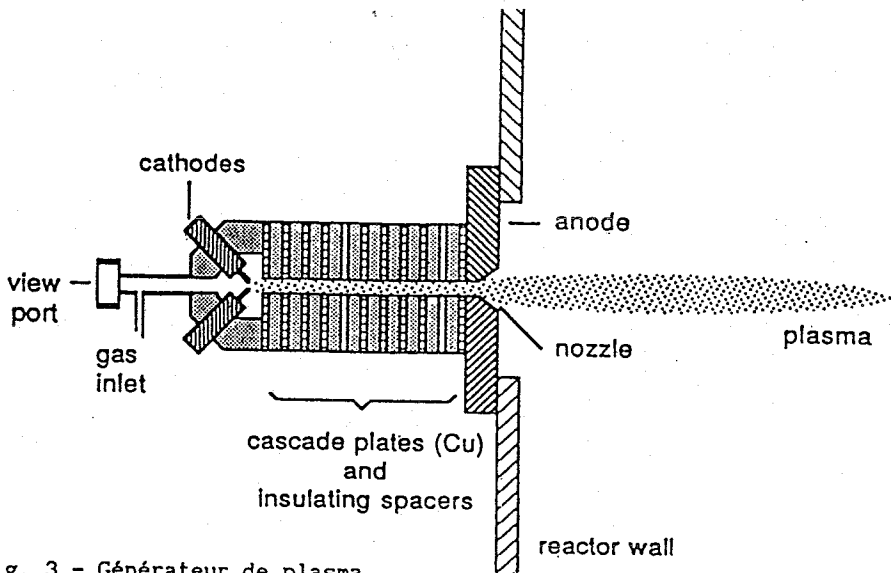


Fig. 3 - Générateur de plasma.
 - Outline of the cascade arc use in the reactor.

Le plasma généré dans un mélange Ar+CH₄ s'étend dans la chambre à vide à travers un trou conique perforé dans l'anode. L'arc est formé par un empilement de 10 coupelles plates en cuivre, électriquement isolées entre elles et énergiquement refroidies par circulation d'eau. A travers une fenêtre, on peut observer la colonne de plasma. Les détails sont contenues dans la réf. /3/.

Le système optique, composé des lentilles, miroirs et diaphragmes projetait l'image du centre de jet situé 2 cm de la sortie du générateur sur la fente d'entrée du monochromateur (0,5 m de focale, 1200 traits/mm, 1,6 nm de résolution) équipé d'un photomultiplicateur RCA 5624, relié à un système d'acquisition numérique des données.

4 - RESULTATS

Nous montrons (fig.4) le spectre théorique et le spectre expérimental (fig 5) enregistré au pas de 0,1 Å de 4165 à 4415 Å soit 2500 points. Nous recherchons, dans la bibliothèque de spectres simulés, la largeur d'appareil comparable à celle de l'expérience. Par la suite nous calculons l'intensité intégrée ϵ de la tête Q(2,2) qui est comparée à l'intensité intégrée de la même tête, calculée à partir du spectre expérimental.

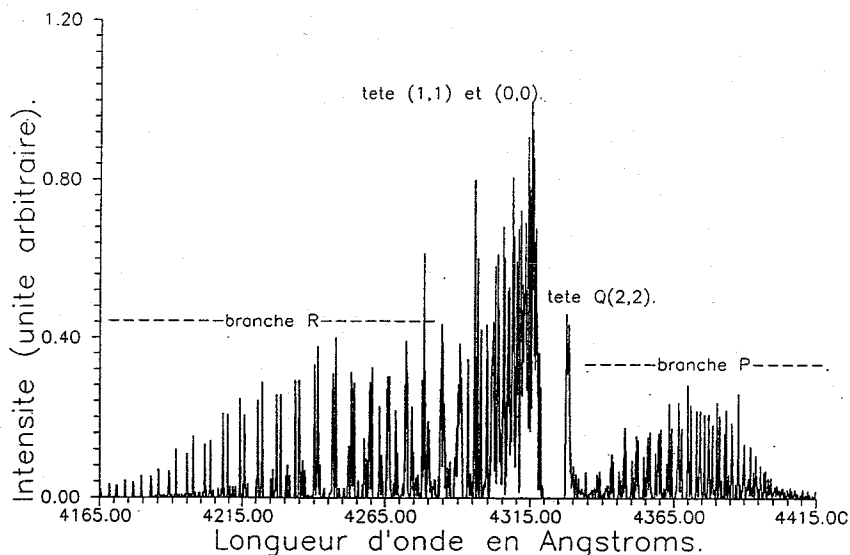


Fig. 4 - Spectre simulé de la bande CH A²Δ-X²Π pour T_v = 3800 K et T_r = 3100 K.

- Simulates band spectrum of CH A²Δ-X²Π for T_v = 3800 K and T_r = 3100 K.

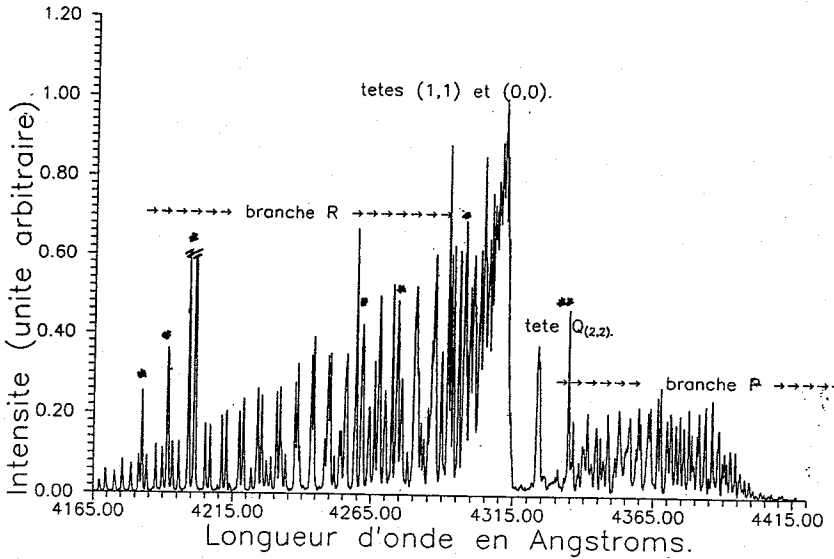


Fig. 5 - Spectre expérimental de la bande CH A²Δ-X²Π émise par un plasma généré dans un mélange Ar + 1,85 % CH₄ sous 1,02 b (70,7 V; 30,7 A).
 - Experimental spectrum of the CH A²Δ-X²Π band emitted from Ar + 1.85 % CH₄ plasma at 1.02 b (70.7 V; 30.7 A).
 * ArI, ** ArI + Hγ.

- Tableau 1 Comparaison de l'intensité intégrée de la tête Q(2,2) simulée pour différentes T_v et T_r avec celle enregistrée dans l'expérience.
- Table 1: Comparison of integrated intensity of the simulated Q(2,2) band for different T_v and T_r and the integrated intensity of same band from the experiment.

εQ(2,2)exp = 5,62 unités arbitraires		
T _v (K)	T _r (K)	εQ(2,2)th.
3900	3100	5,94
	3000	5,87
3800	3100	5,67
	3000	5,61
3700	3100	5,41
	3000	5,34

Les résultats du tableau 1 nous permettent d'évaluer la température de vibration à 3800 K. Avec cette température fixée, nous procédons à la simulation du système avec diverses températures de rotation (3100 K, 3000 K, et 2900 K). Nous procédons ensuite à la superposition des deux spectres. La coïncidence nette de ces spectres nous permet d'estimer la température de rotation à 3100 K à moins de 6 % près.

Nous pensons que cette méthode d'évaluation des températures T_v et T_r peut être utilisée dans des milieux relativement difficiles à diagnostiquer comme ceux des sites industriels où on ne peut installer que des appareils spectroscopiques à pouvoir de résolution limité. Remarquons enfin que cette évaluation permet de détecter un écart entre ces températures donnant ainsi une idée sur l'état d'équilibre thermodynamique dans le milieu analysé.

REFERENCES

- /1/ HERZBERG, G., Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand, Princeton (1950).
- /2/ KRUPP, B.M., The Astrophysical Journal, 189 (1974) 389.
- /3/ BEULENS, J.J., KROESEN, G.M.W., DE REGET, H., VALLING, P.M. and SCHRAM, D.C., 9th International Symposium on Plasma Chemistry, 1 (1989) 1.
- /4/ KOVACS, I., Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules, Akademia Kiado, Budapest (1969).